

2. Процеси одержання нікелю з руд і концентратів

Нікелеві руди та концентрати переробляють гідрометалургійними способами, які включають такі технологічні операції:

- 1) підготовка руди (концентрату) до вилуговування;
- 2) вилуговування рудної сировини;
- 3) осадження елементів, які вилучаються з розчину в металевому стані або у вигляді хімічних сполук. Іноді перед осадженням металів розчин очищують від домішок.

Основну масу окислених нікелевих руд переробляють пірометалургійним способом. За цією технологією спочатку одержують штейн, який шляхом конвертування переробляють на файнштейн (рис. 1а). Із цього штейну після проведення окислювального випалу та відновлювальної плавки одержують нікель або феронікель. Нікель із окислених руд одержують у гранульованому вигляді (вогневий нікель) без додаткового рафінування. Такий нікель не містить багато шкідливих домішок, і його використовують у металургії для легування спеціальних сплавів.

Технологія переробки бідних окислених нікелевих руд без попереднього їхнього збагачення є багатостадійною та складною. Суттєве спрощення процесу переробки таких руд досягається при виготовленні з них феронікелю (сплав заліза з нікелем). Для переробки сульфідних мідно-нікелевих руд застосовують також складну технологію (рис. 1б).

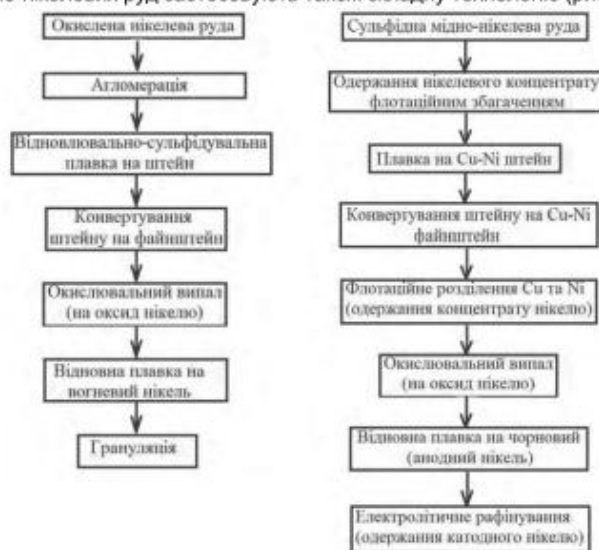


Рис. 1. Технологічна схема переробки окислених (а) та сульфідних (б) нікелевих руд.

Багаті окислені руди іноді плавлять в електричних печах разом із вугіллям, яке відновлює в них залізо, нікель і кобальт. У результаті переплаву одержують природно легований нікелевий чавун. Порівняно бідні руди можна плавати в доменних печах, однак такий чавун має обмежене використання.

Існує також спосіб переробки окислених руд, за яким руду змішують із вугіллям і нагрівають в обертючих печах до температури 1050°C. За такої температури з руди відновлюються нікель, кобальт і частина заліза. Відновлені метали одержують у формі зерен (криць), які змішані з напіврозплавленим шлаком. Після охолодження зерна і шлак подрібнюють та виділяють метали електромагнітом. Однак такий спосіб не знайшов широкого розповсюдження.

2.1. Гідрометалургійний спосіб переробки сульфідних руд

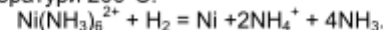
За цим способом подрібнену руду або концентрат обробляють розчином аміаку та сульфату амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у автоклавах під тиском повітря біля 506,7 кН/м² (7 атм.) за температури 70-80°C. У таких умовах мідь, нікель і кобальт переходять у розчин у складі комплексних аміачних солей:



Сірка, яка входить до складу концентрату, при цьому окислюється до $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_3\text{O}_8^{2-}$ і SO_4^{2-} , а залізо випадає в осад у вигляді гідроксиду та основних сульфатів. Після цього розчин фільтрують та кип'ятять, поки мідь не перейде в осад:

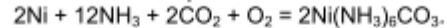


Залишки міді, які не перейшли в осад і знаходяться в розчині, осаджують за допомогою сірководню (H_2S). Очищений розчин із нікелем та кобальтом обробляють в автоклаві воднем під тиском 2,5 МН/м² (25 атм.) за температури 200°C:



За таких умов спочатку випадає в осад основна маса нікелю у формі дрібних частинок розміром 2-80 мкм. Після фільтрування залишки нікелю та кобальту видаляють із розчину також за допомогою H_2S . При подальшому осаді сульфідів в автоклаві киснем і аміаком кобальт розчиняється. Осад, який не розчинився і містить в основному сульфід нікелю (NiS), повертають на вилуговування. Розчин, що одержали при осаді, обробляють в автоклаві воднем під тиском (25 атм.) і видаляють кобальт. Така технологія достатньо складна і потребує дорогого обладнання, але дозволяє видаляти 95% Ni, 90% Cu і 50-75% Co.

Відомий також спосіб (кубинський), за яким відновлювальне випалювання подрібненої руди здійснюють у багатоподових печах, що нагрівають генераторним газом. За температур 600-700°C нікель і кобальт відновлюються до металу, а залізо – тільки до його закису. Після випалювання руду вилуговують розчином аміаку в присутності вугільної кислоти та кисню повітря.



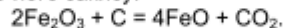
Після відділення пустої породи розчин обробляють паром. У результаті цього відбувається гідроліз, і в осад випадають основні солі нікелю:



Осад, що утворився, прокалюють у печах і одержують суміш, яка містить оксиди нікелю (NiO) та кобальту (CoO). Одержану суміш спікають в агломераційних установках і поставляють на сталеплавильні заводи.

2.2. Одержання нікелевого концентрату з окислених руд пірометалургійним способом

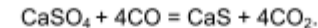
На першому етапі переробки окислені нікелеві руди проходять агломерацію. Для цього руду, що змішана з вугіллям або коксом, завантажують на візок шаром 10-25 см, підпалюють та пропускають повітря через шихту. У результаті такого спікання в руді відновлюються оксиди заліза Fe_2O_3 і Fe_3O_4 до його закису:



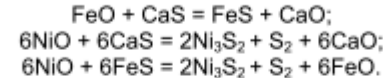
Закис заліза взаємодіє з кремнеземом (SiO_2) і утворює легкоплавкі силікати, температура плавлення яких $\sim 1100^\circ\text{C}$. Краплі розплавленого силікату змочують тверду шихту. Коли паливо вигорає і температура в шихті починає знижуватися, силікатний розплав твердне. У результаті цього шар шихти перетворюється на міцний пористий агломерат. Потім його диспергують на шматки розміром 70-100 мм. Після цього з агломерату відділяють дрібну фракцію на грохоті з чарунками 20 мм.

Найбільш розповсюдженим способом переробки окислених нікелевих руд є переплав їх на штейн. Ця технологія базується на різниці спорідненості заліза та нікелю до кисню й сірки. Окислені руди не містять сірки, тому її вводять при плавці додаванням у розплав піриту або гіпсу. Сірка, що міститься в цих добавках, при плавці руди відновлюється до CaS і взаємодіє з нікелем та залізом. Сульфіді Ni_3S_2 та FeS, що при цьому утворюються, переходять у штейн.

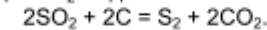
При плавці окислених нікелевих руд температура в області фурм досягає $1450-1500^\circ\text{C}$. Завдяки високій температурі в плавильній зоні оксиди заліза відновлюються до закису FeO і навіть до Fe, а CaSO_4 – частково до CaS:



Нікель у цей період відновлюється не повністю. У шлаковому розплаві залізо та нікель взаємодіють з сульфідами кальцію та заліза. У результаті цього із шлакового розплаву виділяються самостійні фази штейну – Ni_3S_2 і FeS:



Утворенню сульфідів заліза та нікелю сприяє також сірка, яка виділяється при дисоціації FeS_2 і відновлюється за газів:



Штейн, що одержують при плавці нікелевих руд, складається в основному, з Ni_3S_2 і FeS, у яких розчинена невелика кількість заліза та нікелю. Більш раціонально при переробці окислених нікелевих руд застосовувати пірит, який містить кобальт та малу концентрацію міді.

Нікелевий штейн, який одержують при плавці руди з піритом або гіпсом, містить біля 60% заліза. При подальшому продуванні штейну киснем у конвертері вибірково окислюється залізо. Одночасно з цим відбувається ошлаковування заліза кремнеземом кварцового піску, який додають у конвертер. У результаті такого конвертування одержують практично чистий від заліза нікелевий фінштейн. Конвертерний шлак, що утворюється при цьому, містить багато нікелю, і його додають у руду при її плавленні. У разі використання піриту при переробці руди, шлак направляють на окреме виробництво для виділення з нього кобальту. Одержаний фінштейн є багатим нікелевим концентратом, який розливають у виливниці. Потім закристалізований фінштейн подібною для подальшого випалювання та виділення з нього нікелю.

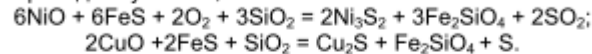
2.3. Переробка сульфідних мідно-нікелевих руд

Мідно-нікелеві руди спочатку збагачують флотаційним способом, а потім їх переплавляють і одержують штейн. Руди, що містять більше 2-5% міді та нікелю, вважаються багатими, і їх плавлять без попереднього збагачення.

Концентрати та дрібні руди з порівняно легкоплавкою пустою породою плавлять у відбивних печах. Електропечі використовують для шихти, при плавленні якої утворюються високотемпературні

шлаки (наприклад, із підвищеним вмістом MgO). Шахтні печі використовують для плавки великокускових багатих руд. Шахтні плавильні агрегати доцільно застосовувати при дешевому коксі, витрати якого складають 9-11% від маси шихти. Перед плавкою у відбивних або електричних печах проводять випалювання сульфідних руд.

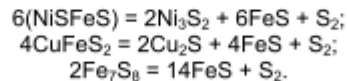
При плавці у відбивних печах сірка з мідно-нікелевих руд вигоряє за рахунок кисню, що виділяється при дисоціації оксидів заліза та сульфідів. Процес плавлення руди базується на реакціях оксидів міді та нікелю з сульфідом заліза. У результаті цих реакцій при плавці мідь і нікель переходять у штейн, а залізо – в шлак:



Підвищену концентрацію нікелю та міді в штейні забезпечують у процесі такої десульфурзації, при якій ошлаковується тільки частина заліза. При наявності в руді кобальту, він, як і нікель, концентрується у штейні.

Електродугову плавку сульфідних мідно-нікелевих руд здійснюють у печах прямокутної форми. Через склепіння в піч опускають три або шість вугільних електродів діаметром до 1200 мм. Кінці електродів занурюють у рідкий шлак, який має визначений електричний опір. Через вікна в склепінні завантажують шихту поблизу електродів або "на електрод". Висоту шару шлаку для зручності регулювання температури підтримують у межах 1,4-1,8 м. Продуктивність електродугових печей досягає 14 т шихти на 1 м² площі поду.

При нагріванні в дуговому агрегаті руди до початку її плавлення за температури 400-600°C розпадаються халькопїрит і нікель-вмісні сульфїди:



У результаті цих реакцій утворюється суміш простих сульфїдів Ni₃S₂, Cu₂S і FeS. При плавленні шлаку, який складається з оксидів пустої породи і флюсів, указані сульфїди розчинюються. При цьому утворюється мідно-нікелевий штейн, який відділяється від шлаку внаслідок більшої його густини. Рідкий штейн, що одержали, продувають у конвертері повітрям, додаючи кварцовий пісок. При продувці залізо окислюється, і його оксид взаємодіє з кремнеземом із утворенням силікату заліза, який переходить у шлак. Після конвертерної продувки одержують мідно-нікелевий фінштейн, що містить сплав сульфїдів міді та нікелю з концентрацією 1,0-3,0% заліза в ньому.

У процесі продувки штейну повітрям кобальт частково ошлаковується разом із залізом. Такий шлак спрямовують на окрему переробку для виділення з нього кобальту. Конвертерні шлаки переплавляють двічі в електродугових печах на шарі бідного штейну, який повертають у виробництво. Шлак, що утворюється після переплавів, направляють у відвал. За такою технологією переробки з руди видаляють біля 60% кобальту.

Охолоджений мідно-нікелевий фінштейн подрібнюють і проводять його флотацію. У процесі флотації з фінштейну одержують два концентрати. Нікелевий, основу якого складає Ni₃S₂. Другий концентрат (штейн), що містить в основному Cu₂S, переробляють на мідь. Для одержання міді штейн спочатку розплавляють, а потім продувають у конвертері повітрям.

Мідно-нікелевий фінштейн – це сплав сульфїдів Ni₃S₂ і Cu₂S з домішками заліза, кобальту та металів платинової групи (45% Ni, 28% Cu, 1% Co, 3% Fe, 21% S, 2% – решта). Флотацію такого фінштейну проводять у розчині каустичної соди (pH = 12). Збірником сульфїду міді слугує бутиловий ксантогенат (C₅H₉OS₂K), плівки якого стійкі на поверхні Cu₂S, а на частках Ni₃S₂ – практично не утримуються. У піну переходить тільки мідний концентрат, а сульфїд нікелю Ni₃S₂ та інші домішки при цьому лишаються в пульпі. Мідний концентрат, який одержують, декілька разів очищують, а нікелевий піддають додатковій флотації.

2.4. Випалювання нікелевого концентрату

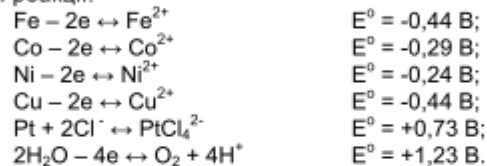
Нікелевий концентрат, який попередньо гранулюють, випалюють за температури ~ 1000°C в печах з киплячим шаром:



Під час випалювання в пил переходить до 35% концентрату, який уловлюють циклонами та електрофільтрами і знову повертають у виробництво. У результаті випалювання одержують огарок (сірий порошок закису нікелю), який містить біля 0,1% сірки, оксиди кобальту та платинові метали. Відновлення нікелю з огарку проводять у дугових печах із магnezитовою футерівкою за температури ~ 1500°C. Як відновник застосовують малосірчисті нафтовий кокс, кам'яне вугілля або антрацит. Із розплаву виготовляють аноди для електролітичного рафінування, а також одержують чорновий нікель, який містить кобальт, залишки міді та платиноїди.

2.5. Електролітичне рафінування чорного нікелю

Електролітичне рафінування нікелю використовують для одержання металу вищих марок (Н0, Н1, Н2), що містять 99,80-99,99% основного металу. До домішок чорного нікелю належать Cu, Fe, Co, Si, S, Se, Te та платинові метали. За допомогою електролізу з нікелю також виділяють кобальт, благородні метали, селен та телур. Електроліз проводять у розчині сульфату або суміші його з хлоридом нікелю. В електроліт вводять також струмопровідні добавки. При розчиненні аноду, який виготовлено з чорного нікелю, відбуваються такі реакції:

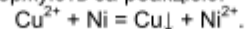


У першу чергу на катоді розряджаються іони Cu^{2+} , а потім водню:
 $2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2.$

Останніми розряджаються іони нікелю та кобальту.

Для електролізу нікелю використовують ванни з діафрагмами (пористими перегородками), які відділяють анод від катоду. Діафрагми виготовляють із синтетичних тканин або брезенту. Електроліт, який знаходиться усередині діафрагм, називається католітом, а зовні – анолітом. Аноліт містить мідь та інші домішки, іони яких безперервно надходять до нього з анодів, що розчинюються. Католіт не повинен містити домішок, тому що вони забруднюють катодний осад. Аноліт безперервно видаляють з ванни і направляють на очистку від домішок.

Мідь із аноліту витягають шляхом цементації його активним порошком нікелю, який одержують за реакцією:



Для виділення заліза в аноліт додають карбонат нікелю (NiCO_3) і продувають розчин повітрям. Спочатку одержують карбонат закису заліза, який потім у результаті окислення киснем повітря та гідролізу перетворюється в основні солі заліза $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$ або $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$. Далі при концентрації іонів водню в розчині, яка відповідає $\text{pH}=3,6-4,2$, ці солі переходять в гідроксид заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Із електроліту вилучають також кобальт і залишки міді, а зі шламу – платиноїди.